

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
-  BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭56—147637

⑯ Int. Cl.³
B 01 J 35/04
// B 01 D 53/36

識別記号

厅内整理番号

7624—4G

7404—4D

⑯ 公開 昭和56年(1981)11月16日

発明の数 4

審査請求 未請求

(全 25 頁)

④ 担体部材

⑦ 特願 昭56—6568

⑦ 出願 昭56(1981)1月21日

優先権主張 ⑦ 1980年1月24日 ⑨ 米国(US)
⑪ 114807

⑦ 発明者 ジョセフ・シー・デトリング
アメリカ合衆国ニュージャージ
イ州ジャクソン・カリフォルニ
アドライブ15
⑦ 発明者 ジヨン・ジー・ムーネイ
アメリカ合衆国ニュージャージ
イ州ウイコフ・コルゲイトアベ
ニュー85

⑦ 発明者 ロバート・エム・スコモロスキ

アメリカ合衆国ニュージャージ
イ州パタソン・イーストトウェ
ンティファイフストリート350

⑦ 出願人 エンゲルハーツ・ミネラルズ・
アンド・ケミカルズ・コーポレ
ーション
アメリカ合衆国ニュージャージ
イ州イセリン・ウッドアベニユ
ーサウス70

⑦ 代理人 弁理士 小田島平吉

最終頁に続く

明　　細　　書

1 発明の名称

担体部材

2 特許請求の範囲

1. 相対する端面を有する一体となつた本体を含有し触媒促進材料を被覆として沈殿させるのに適している担体部材において、該本体を通り該端面の一方から他方へと多数の流体通路が延び該本体の中で流体流の連絡部を構成しており、該通路はその一端的には多角形をした断面の輪郭を長さ方向に沿つて規定するような寸法と形状をもつた通路壁によつてつくられており、改善点として該通路の内部の構造した壁の接合部は該壁のブレット部分によりつくられており、該ブレット部分は該通路の長さに沿つて延び、2個の通路壁にめり切替方向に配慮されるようにとられた円の一部の少くとも中央部分へと延びるのに十分な深さの凹ん

だ輪郭の断面を規定しており、その接合部はブレットにより与えられ、該円の一部は該接合部に隣接した2個の通路壁の各々の公称幅の約 5%～10%を占めていることを特徴とする、上記担体部材。

2. 該円は2個の通路壁の各々の公称幅の約 5%～25%を占めるものとしてとられている特許請求の範囲第1項記載の担体部材。

3. 相対する端面を有する一体となつた本体を含有する触媒促進材料を被覆として沈殿させるのに適している担体部材において、該本体を通り該端面の一方から他方へと多数の流体通路が延び該本体の中で流体流を連絡させており、改善点として該通路は、該通路の内部の構造した壁の接合部を構成するブレット部分によつてその相対する端上で区切られた中央の平らな平面部分を長さ方向に沿つて規定するような寸法と形状をもつた通

形状によつてつくりられており、該フィレット部分は十分に大きな凹んだ輪郭の断面を規定し、該本体が通路を通過する板体媒質から沈殿した耐熱性金属酸化物で形成された場合、金属酸化物は該壁の最も平らな平面部分及び該フィレット部分の両方に実質的に均一な平均深さまで沈殿していることを特徴とする、上記扭体部材。

4. 該フィレット部分は弧状の輪郭をもつた断面を規定する特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

5. 該フィレット部分の凹んだ輪郭は実質的に円形の一部分の形をしている特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

6. 該フィレット部分の凹んだ輪郭は約4～2.5ミルの曲率半径を有する特許請求の範囲第5項記載の扭体部材。

7. 該フィレット部分の凹んだ輪郭は該通路壁

アルミニナを含むする特許請求の範囲第1～1項記載の扭体部材。

1.3. 该本体はジルコンームライト、ローアルミニナ、シリマナイト、ケイ酸マンガン、ジルコン、ペタライト、スピデュメン、コーディエライト、アルミニノケイ酸塩及びムライトから成る鉱から選ばれた材料から成る特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

1.4. 該フィレット部分は該本体と一体となつてゐる特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

1.5. 該液体通路は二等辺三角形、正三角形、菱形、及び六角形から成る鉱から選ばれた一段に多角形の断面の輪郭を有する特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

1.6. (a) 相対する端面を有する一体となつた本体において、該本体を通り該端面の一方から他

へと切線方向に並り合つてゐる特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

(b) 該通路は公称幅が約20～280ミルであり、該フィレット部分は該2個の通路壁の各々の公称幅の約5～40%を占めている特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

(c) 該フィレット部分の凹んだ輪郭は2個の通路壁の各々の公称幅の約8～16ミルを占めている特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

1.1. 該通路壁の被膜として沈殿した触媒活性成分がさらに含まれている特許請求の範囲第1又は3項記載の扭体部材。

1.1.1. 該触媒活性成分は1種又はそれ以上の触媒活性金属を含む耐熱性金属酸化物を含有する特許請求の範囲第9項記載の扭体部材。

1.1.2. 触媒活性成分は1種又はそれ以上の白金族金属と適時1種又はそれ以上の卑金属を含む

方へと延び、その長さ方向に沿つて該通路の一般的に多角形の形をした断面の輪郭を規定するよう寸法と形状を有する多数の流体通路を形成させ、該通路の内部の隣接した壁の底合部は、該通路の長さに沿つてのび2個の隣接した通路壁の各々の断面の公称幅が少くとも約4ミルの長さを占めるように断面の凹んだ輪郭を規定するフィレット部分によつてつくれるようにしてし。

(b) 该本体を1枚又はそれ以上の耐熱性金属酸化物前躯体及び粒子状の耐熱性金属酸化物を含む板体媒質と接触させ、これを該通路壁上に沈殿させ、かつ

(c) 該本体を加熱し該水性媒質を除去し、該通路壁上にそのフィレット部分及び他の部分の両方に開し実質的に均一な平均深さで耐熱性の金属酸化物の被膜をつくる、

工程を特徴とする触媒部材の製造法。

特開昭56-147637(3)

工程を特徴とする触媒部材の製造法。

1.7. (a) 相対する端面を有する一体となつた本体において、該本体を通り隔壁面の一方から他方へと多段の流体通路を形成させ、その寸法と形状はその長さ方向に沿い、該通路内で構成した壁の結合部を形成し凹んだ輪郭の断面を規定するフイレット部分によつてその相対する側邊に区切られた平らな中央の平面部分ができるようにし、

(b) 該本体を1種又はそれ以上の耐熱性金属酸化物必体及び粒子状の耐熱性金属酸化物必体及び粒子状の耐熱性金属酸化物を含む液体と接触させ、これを該隔壁壁上に沈殿させ、

(c) 該本体を加熱し該水性媒質を除去し隔壁壁上に耐熱性金属酸化物の被膜をつくり、該フイレット部分は、該壁の該平らな平面及び該フイレット部分の両方の上に実質的に均一な平均深さで耐熱性の金属酸化物の被膜をつくるのに十分大きい、

つくる特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

2.4. 耐熱性金属酸化物がアルミナである特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

2.5. 耐熱性金属酸化物上に触媒促進金属を沈殿させる工程をさらに含む特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

2.6. 触媒促進金属が1種又はそれ以上の白金族金属であり、また1種又はそれ以上の半金属を含む特許請求の範囲第25項記載の方法。

3 発明の詳細を説明

本発明は、触媒促進成分がその中に延びた多段の流体通路を有する一体支持部材上に分布した型の触媒に関する。触媒促進成分は液体流路の壁に沈着し、その中を流れるガスのような流体が触媒促進成分と接触する。本発明は特に自動車の排ガスの処理に適した支持体を提供するのに適してい

1.8. 該液体媒質が水性媒質である特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

1.9. 断面が弧状の輪郭を規定するように該フイレット部分をつくる特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

2.0. 曲率半径が4~25ミルの実質的に円の一端の断面の輪郭を有するように該フイレット部分をつくる特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

2.1. 少くとも約8ミルの長さを占めるよう凹んだ輪郭をつくる特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

2.2. 施加熱が約250°~800°Cの温度で煅焼する工程を含む特許請求の範囲第16又は17項記載の方法。

2.3. 該本体と一体として該フイレット部分を

るが、これのみに限定されるものではなく、一般に固体を触媒と接触させて処理する場合、例えば汚染物の減少を含むガスの触媒による処理、触媒反応工程触媒による燃焼などに適している。

中に多段の流体通路を有する一体支持部材は勿論当業界においては公知である。例えば米国特許第3,441,381号及び同第3,565,830号においては一体集成化された蜂巣型部材と一般に称せられる型の触媒担体部材が記載されている。これらの担体は不活性の固体の單一又は一体となつた骨格部材から成り、その中に形成されている多数の開口部(障壁のない)流体通路が存在し、担体の中を所定の方向に流体が流れ得るようになつている。担体は好ましくは実質的に化学的に不活性な、一般に触媒作用のない堅い固体部材からつくられている。これらの材料は最高1100°C又はそれ以上の温度でその形状と十分な機械的強度を保持

するのに十分な耐熱性があり、そのため自動車の排ガスの処理又はその高温の用途においてこの担体を使用できる。流体通路は一般に互いに平行に配置され、担体の中を一方の面から他の面へと延びており、流体通路は多段の通路壁により規定され、互いに分離されている。

一般に流体通路を辿る流体によって生じる圧力低下を最小にするためには、端面の開いた流路面積を最大にすることが望ましい。この目的のために、流体通路の壁は、通常所望の用途に十分な機械的強度と熱に耐えられる一体性とを保持した上で、できるだけ薄くつくられる。一般にこのような担体をつくるのに適した耐熱性材料はジルコン・ムライト、ヨーアルミナ、シリマナイト、ケイ酸マグネシウム、ジルコン、ベタライト、スピデュメン、コーチエライト、アルミニケイ酸塩、ムライト等のような材料である。上述の米国特許

第50～150m²/タッパはそれ以上であり、多くの構成段階にこの大きな孔の内部で起る。好ましくは、骨格は孔の容積の95%以上が2000Å以上の直径の孔であり、孔の容積の5%以上は20000Å以上の直径を有するような孔分布をもつてゐる。例えば、一好適具体化例においては、孔の容積の20%以上が直徑20,000Å以上の孔で与えられている。担体の孔を含む全表面積は好ましくは約0.08～0.1、さらに好ましくは約0.2～2m²/タッパである。

上述の米国特許第3,565,830号(第7欄72行から第8欄2行まで)に示されているように、従来法においては流体通路の断面の形は三角形、矩形、正方形、正方形波形、円又は他の円の形をなしていふことができ、担体の断面は格子又は網状の構造の練達し構造を表わしている。同特許の第8欄第2行ないし第8行に示されているよ

うに、図3565,830号に示されているように、ある用途に対しては担体は形が本質的に結晶形であり、得られる多孔性がかなりあることが好ましく、また必要である。

一般に、好適な耐熱性の担体は実質的に化学的に不活性で実質的に触媒作用のない、非光沢性の、到達可能な孔をかなり有する堅い固体材料で構成された固体の、单一又は一体となつた骨格を有する物体である。流体通路の壁は好ましくは大きな孔を有し、これは流体通路と連絡して、担体が触媒材料で被覆された場合到達可能な触媒面を増加させるようとする。典型的な一体となつた担体の流体通路の表面を含む幾何学的な表面積は(肩かな、非多孔性の表面をもつと仮定すると)1.8当たり0.01～0.1m²の程度であることができる。しかし担体材料の多孔性を考慮に入れた担体の実際の表面積は通常これよりも何倍も大きく、例え

り、脱い脱脂の膜をもつた断面は好ましくないと記載されている。何故ならばこのような膜はガスから鉱化合物のような固体を捕集し、これをつまらせたり及び/又は触媒作用をなくさせる可能性をもつからである。またさらに海綿状の通路の壁は一般に強固な一体性物体を与えるのに必要な最低の厚さでつくられていると記載されている。典型的な壁厚の例は約2～25ミルである。

米国特許第4,102,980号においては、静止発生源、例えば燃焼炉から生じる排ガスから有害な成分を除去する触媒接触装置が記載されており、その第8図には実質的に正方形の形をしたガス流路を有する一具体化例の断面図が示されている。この図には通路の角で僅かに丸くなつた形が幾分割式的に示されている。この特許には僅かに丸くなつた隅に関する記載はないが、その特徴は、例示した従来法の具体化例の一つについて以下で

さらに非常に述べるような粗体を作るために使用する製造法で生じる典型的な不規則性であると考えられる。

丸もつた、或いは卵形の断面をもつ流体通路を用いる従来技術の構造についての一つの困難性は通路を規定し分離している壁の少くとも一部が、隣接した通路の端に対し最も近い間隔の所にある壁の必要な最小の厚さよりも必然的に厚いことである。即ち端面の壁の面積は適当しくない程増加し、それに伴いガス流路の端部により与えられる開いた流路表面の面積が減少する。この問題は多角形の断面、例えば、矩形（正方形を含む）、三角形又は六角形の断面の形の通路を用いることにより避けることができる。例えば米国特許第3,810,770号の第4図参照。矩形又は六角形のような断面形は隣接した通路との間で一般に均一な最小の壁厚で配置することができ、それによつ

膜及び／又は触媒材料が最初蓄積すると、それに対応して隅と隅との間の平らな部分の被膜が薄くなり、従つてより少量の触媒材料しか流体流に導出されなくなる。たとえ被膜の厚さが薄くなることが経済的にも工業的にも許容されるとしても（実際はそうでない）、隣接した隅の中間にある平らな面上よりも隅の方がなお被膜は厚くなるであろう。本発明の目的は上述の問題を解決することである。

一般的に、本発明に従えば、改善された触媒及び改善された触媒粗体部材はそのガス流路が円錐（フィレット）（フライエット）部分をもつた溝を有する一体となつた触媒粗体により与えられ、このフィレット部分は通路の端の接合部でつくられた溝において、過剰の触媒被膜の蓄積が少くとも実質的に減少又は除去されるのに十分な大きさを有している。フィレット部分はその断面が任意の

て開いた流路面積に比べ端面の壁の面積が適当しない程増加するのを防ぐことができる。しかしこのような流路通路の多角形の断面形状は、端角（八角形の断面）、直角（矩形の断面）又は锐角（三角形の断面）の隅の角度が鋭くなるという欠点を有している。鋭い角度の隅は触媒促進材料及び／又はそれを担持する被膜が触媒粗体に被覆された場合には問題を生じる。被膜及び触媒促進材料のかなりの量が鋭い角度の隅に蓄積され、処理される流体が隅の被膜及び触媒の量も深く埋まつた部分に効果的に到達するのが妨げられる深さになる。これによつて少量ではあるがかなりの百分率の被膜及び／又は触媒材料に処理されるべき流体が到達できず、一般的な非能率と無駄とが生じる。この問題は触媒促進材料が貴金属である場合、無駄になる—触媒材料が高価であるために経済的な意味においてとくに深刻になる。さらに隅に被

適当な輪郭、例えば平らな面又は弧の形をとることができる。

本発明に従えば、相対する端面を有する一体となつた本体を含有し触媒促進材料が被膜として沈殿させるのに適している粗体部材において、該本体を通り該端面の一方から他方へと多数の流体通路が延び該本体の中で流体側の連結部を構成しており、該通路はその一般的には多角形をした断面の輪郭を長さ方向に沿つて規定するような寸法と形状をもつた通路壁によつてつくられており、改善点として該通路の内部の隣接した壁の接合部は該壁のフィレット部分によりつくられており、該フィレット部分は該通路の長さに沿つて延び、2個の通路壁に廻し切換方向に配置されるようとにされた円の一部の少くとも中央部分へと延びるのに十分な深さの凹んだ輪郭の断面を規定しており、その接合部は該フィレットにより与えられ、並円

の一部は該接合部に隣接した2箇の通路壁の各々の公称幅の約5%～40%を占めていることを特徴とする。上記担体部材が提供される。

本発明の一実施態様に従えば、フィレット部分は断面が弧状の輪郭を規定している。弧状の輪郭は実質的に円形の一部分の形をしていてもよく、その曲率半径は4～25ミルである。好ましくは、弧状の輪郭は切線方向に通路壁へと偏り合つてゐる。

本発明の他の実施態様に従えば、該通路は、該通路の内部の隣接した壁の接合部を構成するフィレット部によつてその相対する端上で区切られた中央の平らな平面部分を長さ方向に偏つて規定するような寸法及び形状を有する通路壁によつて形成されており、該フィレット部分は十分に大きな凹んだ輪郭の断面を規定し、該本体が該通路を通して流れれる水性媒質から沈殿した耐熱性金属酸化物

部分には該公称幅の約5～40%、好ましくは約10～25%をなしてゐる。

本発明の他の実施態様に従えば、フィレット部分は本体と一体としてつくられていてもよく、予偏被覆のような方法で既存の本体にフィレット部を付加する場合とは共つてゐる。

本発明のさらに他の実施態様に従えば、次の工程を特徴とする被覆部材の製造法が提供される。即ち相対する端面を有する一體となつた本体において、多段の流体通路を形成させ、該流体通路は一方の端面から他方の端面へと本体中を延び、長さ方向に偏つて一般的に正多角形の形をした通路の断面の輪郭を規定するような寸法と形状をもち、通路内の沈殿した壁の接合部は、通路の長さ方向に偏つて並び隣接した2箇の通路の壁の夫々の公称幅が少くとも約1ミルの長さになるよう凹んだ輪郭をもつ断面を規定するフィレット部分に上つ

て被覆された場合、金属酸化物は該壁の該平らな平面及びフィレット部分の両方に実質的に均一な平均厚さまで沈殿するようにされている。

本発明の他の実施態様に従えば、通路壁は最小の厚さが約0.1mmであり、該担体部材は端面の面積1平方インチ当たり約2.5～18.6個(1平方インチ当たり1.6～12.0個)の通路を有している。被覆活性成分は厚さ約0.0254～0.127mm

(0.0001～0.005インチ)の厚さの層で通路壁上に配置されていることができ、該被覆活性金属を1種又はそれ以上有する耐熱性金属酸化物を含有していることができる。被覆活性成分は耐熱性金属酸化物としてアルミニウムを含有し、その上に1種又はそれ以上の白金鋼金屬と同時に1種又はそれ以上の卑金属(basemetal)を含むことができる。さらに通路壁は、好適な具体化例においては、公称幅が約2.0～28.0ミルであり、フィレ

ット部分には該公称幅の約5～40%、好ましくは約10～25%をなしてゐる。

本発明の他の実施態様に従えば、フィレット部分は本体と一体としてつくられていてもよく、予偏被覆のような方法で既存の本体にフィレット部を付加する場合とは共つてゐる。

本発明のさらに他の実施態様に従えば、次にこの本体を1種又はそれ以上の耐熱性金属酸化物原料と粒状の耐熱性金属酸化物とを含む液体媒質、好ましくは水性媒質と接触させ、これを通路壁上に沈殿させる。しかる後本体を加熱して水性媒質を除去し、通路壁上にフィレット部分及び通路壁の他の部分の両方に上に実質的に均一な平均的厚さをもつ耐熱性金属酸化物の被覆を生成させる。

本発明のさらに他の具体化例においては、断面が弧状の輪郭を規定するようにフィレット部分をつくる工程を含む方法が提供される。このフィレット部分は、曲率半径約4～25ミルの実質的に円形の部分の輪郭をもつ断面をなすようにつくれることができる。

また他の実施態様においては、上記方法の中に相対する端面を有する一體となつた本体において、該本体を通り端面の一方から他方へと多段の流体

通路が延び、その寸法と形状はその長さ方向に沿い、通路内で拡張した端の複合部を形成し凹んだ輪郭の所面を規定するフィレット部分によつてその相対する側面上に区切られた平らな中央平面部分ができるようなものとする工程が含まれることができる。

本発明方法はまた加熱工程の一部として、約 $250^{\circ}\sim800^{\circ}\text{C}$ で焼成する工程、及びフィレット部分を本体と一緒にしてつくる工程、或いは耐熱性金属性酸化物を焼成する前の予備焼成に上つて予めフィレット部分をつくつておく工程を含むことができる。

本明細書においては「被膜」という言葉及び「耐熱性金属性酸化物」という言葉は活性化された高表面積の金属酸化物銀膜、例えば触媒活性金属吸引を担持した γ -アルミナを指し、 α -アルミナのような比較的表面積の小さい、触媒として不

能ガスの処理に用いられるから、これらの通路は極大凹1Aでもつとよくわかるようにガス流路16と称せられる。ガス流路16は通路壁18によってつくられている。ガス流路18は端面14から反対側の端面へと担体10の中を延びており、流体流、例えばガスがガス流路16を経て長手方向に担体10の中を流れるように通路が構成されている。第1A凹及び第1C凹からわかるように、通路壁18はガス流路16が実質的に多角形の形をし、この具体化例では正方形の形をなすような形と寸法でつくられているが、フィレット部分20は示した具体化例においては輪郭が弧状の凹んだ部分をなし、壁18の溝接した壁との複合部がつくられている。

第1C凹に示されているように、通路16の断面の厚さはWによって示され、幾何学的な正方形Sの圧縮の断面の端はガス流路16の断面に重ね

活性な材料（これは予備被膜という）を指すものではない。担体上に沈殿した「被膜」又は「耐熱性金属性酸化物」は板状促進金属成分、例えば1種又はそれ以上の白金族金属、半金属、及び半金属酸化物を含んでいるか、その焼成させられている。本発明の一実施様に従えば、「予備被膜」を用いて担体ガス通路の端にフィレット部分をつくつた後耐熱性金属性酸化物の被膜を沈殿させる。

第1図は一般に10により本発明の好適な具体化例を示す触媒担体を示す。この担体は一体となつてあり、円筒形の外表面12、1個の端面14、及び第1図では見えないが端面14と同一を反対側の端面を有する一般的に円筒形の形をしている。周縁部における外表面12と反対側の端面との連結部は第1図では14'で示されている。担体10はその中につくられた多数の流体通路を有しており、本発明の好適具体化例ではエンジン

合わせられている。正方形Sの各辺はガス通路16の断面の輪郭により近似された正多角形の断面の公称幅Wを規定している。幅Wは1個の通路壁18の実質的に平らな平面の中央部分から反対側の壁18の中央部分へと垂直に延びた直線距離に対応している。「公称幅」の通路壁といふ言葉は本明細書においては、フィレットのついた幅を無視した場合（或いは、従来法の構造物についての言葉が用いられた場合には存在しない）通路の断面の輪郭によつて規定された多角形の一辺の断面の幅を意味するのに用いられる。Wは、凹部20を除去した場合、壁18の断面の実際の物理的な幅に対応するであろうが、この場合には断面の輪郭は実質的に幾何学的に完全な正方形である。フィレット部分20の弧状の表面の長さは第1C凹では弧Aにより幾何学的に示されており、通路壁18の実質的に平らな中央部分の断面における

図は 4' により示されている。

フィレット部分 20 及び接合部 18 によりつくられる凹んだ接合部 18' また、フィレット部分 20 が平らで、即ち弧状の輪郭ではなく断面が直線になつてゐる場合にも、つけることができることに注意すべきである。それが適当な大きさである限り、さらなフィレット部分も適当な凹んだ接合部を与えるであろう。しかし弧状の凹んだ輪郭は、一般に滑らかな輪郭を与えるから好適である。本明細書においては、「弧状の」という言葉は滑かに曲つた形状ばかりではなく、一般に配列された一連の直線部分をも包含するものとする。

当発明においては、触媒担体 10 に被覆し、触媒促進材料を沈殿させる高表面積の支持物をつくることは公知の手段である。例えば耐熱性の金属酸化物の被膜 22 (第 1 A 図に示す) は通常触媒促進材料の支持物として与えられている。自動車

例えばニッケル酸化物を含む材料が耐熱性金属酸化物フィルム上に沈殿するか又は含浸されている。被膜 22 の沈殿は明示のためにガス流路 16 の下半分に対してのみ第 1 C 図では破線で示されている。このような被膜は通常第 1 A 図に示すようにガス流路 16 の各々の実質的に全表面に亘り沈殿している。

第 1 B 図は本発明の触媒担体 10 の断面を示す写真である。これは、解説した壁 18 の接合部がこの例では断面が弧状の輪郭を有する凹んだ部分 20 から成るフィレット部分によつてつくられたこと以外、一般に正多角形 (正方形) の断面の壁 18 によりつくられた多数の流体流路 16 を有している。耐熱性の金属酸化物支持物上に沈殿した触媒促進材料の被膜 22 はガス流路 16 の壁を含む担体 10 の表面に沈殿している。

第 2 図は近米法の具体化例の対応する写真を示す。この場合には、多数のガス流路 16' は通路

のエンジンの排ガスの精製用の触媒材料の製造に用いられる一つの方法は、アルミナ、又は少量の、例えば 2~10 質量% の希土類酸化物のような安定化材料により安定化されたアルミナから成る触媒的に活性化した形のフィルム又は被膜をつくる方法である。触媒的に活性な金属酸化物は、通常厚さ約 0.00254~0.127 mm (約 0.0001~0.005 インチ) の多少連続的な薄い沈着物として单一の一体となつた担体の表面に沈殿させられる。耐熱性の金属酸化物被膜は、多孔性構造であり、大きな内部孔容積と高い全表面積を有するという特徴をもつている。一般に、活性をもつた耐熱性金属酸化物フィルムの全表面積は少くとも約 2.5 m²/g、好ましくは少くとも約 1.00 m²/g 金属酸化物である。触媒促進材料、例えば白金単独、又は白金との他の 1 種又はそれ以上の白金諸金属との混合物、及び臨時導金属酸化物、

壁 18 によりつくられ、通路壁 18' は正多角形、この場合は正方形のガス流路 16' ができるような寸法及び形状をなしている。(本明細書においては、矩形とは正方形の特殊な場合を含むものとする)。通路の壁 18' によりつくられる隅には非常に小さい弧状の不整部が存在するのがわかるであろう。この不整部は前述の米国特許第 4,102,980 号の第 8 図に記載の例に暗示されており、略々 4.3 ミルの通路壁の公称幅に比べ非常に小さいようと思われる。この不整部はおそらく担体をつくるのに用いたダイス型の摩耗によつて生じたものであろう。写真に示されているように、この弧状の不整部はそれが非常に小さく、以下に詳細に示すように、隅における被膜 22 が過剰に厚くなるのを防いだり実質的に減少せたりしないという意味において重要ではない。

第 3 図は通路壁 18'' によりガス流路 16'' の

三角形の形状がつくられている他の従来法の具体化例の写真である。

第4図はガス流路 $1\frac{1}{8}$ "に六角形の断面を与えるような寸法と形状をもつた通路壁 $1\frac{1}{8}$ "が存在する他の従来法の具体化例の写真である。

第1B図の写真で示される本発明の具体化例、及び第2、3、4図の写真で示される従来法の具体化例では、天々ケイ酸アルミナ・マグネシア材料であるコージエライトを含有する基質から成っている。第2図及び第4図の材料は名古屋のNGKインシユレーター社によりつくられたものであり、第3図の材料は米国ニューヨーク州コーニング(Corning)のコーニング・ガラス・ワークス社によつてつくられたものである。

写真的の材料は粗体部材からつくられたものであり、その各々は下記に詳細に示す同一の方法により被覆され、アルミナに担持された触媒促進材料

れている。被膜 $22'$ は三角形のガス流路 $1\frac{1}{8}$ "の頂点の内側のついた隅に蓄積し、極端に深いポケット $22A'$ "になつており、平面の壁 $1\frac{1}{8}$ "の断面の中心の部分 $22B'$ "において底端に薄くなつている。

第4図を移用すれば、通路壁 $1\frac{1}{8}$ "の接合部でつくられる鈍角はまた $22A'$ "で示すように比較的深いポケットをつくつて被膜をつくる傾向があり、それに対応して $22B'$ "で示すように隣接した接合物の間で断面の中心の中央部のある点において薄い部分が生じている。

隣接した壁の接合部によつて生じる角が鋭くなればなる程、接合部によつて生じる隅に過度に厚い、或いは深い被膜材料のポケットが生じるという問題が悪化する。即ち第3図の三角形の形状は最も悪い条件を与え、第4図の六角形の形状は従来法の条件では最も悪化の少ない条件を与え、第

特開昭56-147637(9)
の被膜を沈殿させたものである。これらの触媒部材を試験した。その試験結果を下記に示す。

第1B図を第2、3及び4図と比較すればわかるように、第1B図の被膜 $22'$ は実質的に均一な深さで通路壁 $1\frac{1}{8}$ "の表面に沈殿している。これとは対照的に、第2図の正方形の断面のガス流路の被膜 $22'$ "は壁 $1\frac{1}{8}'$ "の接合部によつて規定された実質的に直角の隅の面の中で $22A'$ "の所で非常に深い深さを有していることがわかる。これらの隅の面積の最も内側の部分にはガス流路 $1\frac{1}{8}'$ "を通してガス又は他の流体流が比較的効率できないうであろう。第2図の被膜 $22'$ "は非常に薄く、通路壁 $1\frac{1}{8}'$ "の断面の中心部分において殆ど沈殿していることもわかる。これは中心部分に最初沈殿した被膜材料が隅に蓄積し、被膜 $22'$ "の深い「ポケット」がつくられることによるものである。

第3図において、この効果はもつと著しく現わ

2図の直角の形状は中间の状態を与える。従来法の構造物上における被膜は、第1B図の写真に示した本発明の好ましい具体化例によつて与えられるように、通路壁 $1\frac{1}{8}$ "の内部表面によつてつくられる全周辺に沿つて一般的に均一な深さと分布をもつものはない。

上述の説明写真は第5図の模式図に示した多角形の断面の流体通路の一的な場合の理論的な解析と計算を確証する。第5図にはその角度が 2α である一对の通路壁 $1\frac{1}{8}X$ 、 $1\frac{1}{8}Y$ の接合部の断面が示されている。活性化された被膜 $22X$ は壁 $1\frac{1}{8}X$ 及び $1\frac{1}{8}Y$ の内面に沈殿している。壁 $1\frac{1}{8}X$ 及び $1\frac{1}{8}Y$ は最低の厚さ T を有し、図示されていない他の通路壁と一緒にになつてガス流路 $1\frac{1}{8}X$ を規定している。

壁 $1\frac{1}{8}X$ と $1\frac{1}{8}Y$ との接合部につくられた深さの深いポケットから遠い区域にある被膜 $22X$ の

平均深さはしてよつて示されている。この深さはガス流路 $1.6X$ を流れるガスが容易に到達し得る被膜の深さである。 R は接合部のポケットの被膜表面の曲率半径である。

接合部の隅にある被膜 $2.2X$ の点々で描いた部分 A_B は、深さがよりも大きいために、ガス流路 $1.6X$ を流れるガスが容易には到達できない材料の部分を示している。多角形のセル（例）（例えば正方形、三角形、矩形又は六角形）の一般的な場合に対する過剰の、或いは“埋もれた”活性化された被膜（第 5 図の点々で示された部分 A_B ）の断面積は次式によつて計算することができる。

$$A_B = (R + l)^2 \left[\cos \alpha - \frac{(90 - \alpha)\pi}{180} \right] \quad (1)$$

ここで 2α は隅の角度（度単位）、 R は隅における活性化された被膜表面の曲率半径、 l は隅から等

特開昭56-147637 (10)

距離にあるセルの壁に沿つた被膜の平均の厚さである。この関係式は 2 個の半径 ($R + l$) によりつくられる菱形の面積と、第 5 図に示された 2 個の半径によつて張られるセルの壁 1.8π 及び $1.8X$ の部分から、半径 ($R + l$) の円の扇形部 ($180 - 2\alpha$)° の面積を差引いて得られる。断面積 A_B はこれにガス流路に沿つた単位長さを乗じることにより活性化被膜の容積に変えることができる。細胞の隅もれた被膜 A_B は次のようにして計算によりセルの全被膜の %、 E 、として表わすことができる。

$$E = \frac{100 \cdot A_B}{A_T} \quad (2)$$

但し、 A_T は上述の計算した通路中の被膜の全断面積である。第 2、3 及び 4 図における写真の三種のセルに対する E の特定の値を第 1 表に示す。

第 1 表

セル中の全被膜の % として表わしたセルの隅における計算された過剰の被膜

セルの幾何学的形状	被膜の厚さ (l)	被膜の曲率半径 (R)	隅における全被膜	隅における過剰の被膜	2α
セル/平方インチ	インチ	インチ	全体の %	全体の %	
正方形 300	0.001	0.0168	8.8	6.3	90°
正三角形 280	0.0006	0.0173	9.5	8.6	60°
六角形 300	0.002	0.0203	8.8	3.3	120°

第3図の面積 AC は複合区域の隅における被膜22の断面積である。隅の区域の接合部における被膜22の全断面積(第3図の2個の半径 $(R+1)$)によりつくられる上述の變形とこの半径によつて限られるセルの部分で被膜された面積として定義1は $AB + AC$ である。 AT はセルの各隅における $AB + AC$ とセルの壁の残りの(隅でない)隅の1倍との和である。

通路中の蓄積した活性化された被膜の量はセルの端口部の断面の幾何学的形状により変化する。セルの隅の区域の部分に蓄積した被膜22の量は $(AB + AC)$ に隅の数を乗じたものに等しい。上述のように計算されたセルに対する全被膜面積 AT の%として表わされたこれらの量は表A(「隅における全被膜」)に示されており、表Aに示した活性化被膜の平均厚さ及び曲率半径を基礎にして得られる。隅の区域の外側にある被膜

一致する必要はない。例えばフィレット部分の輪郭は円形又は非円形の弧状をなしているか、或いは平らであるか又は平らな階段状であるか、及びノズルは瓶状の部分をなしている。

このように隅に「フィレットをつける」一つの効果は開いた流路の面積を減少させ、それにより1フレットのない多角形の形の断面の通路をもつた粗体に比べ、一体(となつた)(中空)粗体(monolithic carrier)の嵩比重を増加させることである。しかしこの増加は円形又は卵形の断面の通路を用いて鋭く角ばつた隅をなくすることによってこうなる増加に比べ非常に小さい。何故ならば円形又は卵形の通路の間には確かに厚い壁の部分が必ず生じるからである。

いずれの場合においても、本発明により隅にフィレットをつけることにより嵩比重が僅かであるが認められる程度に増加し、開いた流路が僅かで

22の平均厚さ以下の厚さで隅の中に「埋もれた」活性化被膜の量 AB は、式(I)により開通路壁により規定される角 α の関数であり、 α が鋭くなるにつれて増加する。このように「埋もれた」被膜は残りの被膜に比べガス流路16を流れるガスが到達し難く、或条件下においては、「埋もれた」被膜はガスを処理する上において実質的に効果がないことがある。

本発明によれば、通路の隅を少くとも実質的に、好みしくはその全面積に亘り充填するフィレット部分が与えられ、これは従来法においては「埋もれた」被膜(第3図の区域 AB)により占められるであろう。このように、フィレット部分は半径 $R+1$ の扇形部の中点に少くとも到達するのに十分な隙を有していなければならない。第5図に示すように、この扇形部により AB 及び AC の壁が規定される。フィレット部分は扇形部と完全に

はあるが認め得る程度に減少することの欠点は、触媒促進材料をより効率的に用いることにより償償されて余りあるものである。

第1B図及び第2図の試料は断面1平方インチ当たりに400個のセルがあり、壁厚が約0.011の一體となつた粗体部材である。公称の厚さ、即ち通路を横切り通路壁の一般的に平らな部分に対し垂直に測つた距離は約4.3ミルである。第1B図の具体化例における円形弧状のフィレット部分の曲率半径は1.8ミルであり、セルの壁18に接して位置され、フィレット部分は通路壁18の公称4.3ミルの幅の中で約8ミルをなしている。即ちこの部分は通路壁の公称厚さの約18.6%をなしている。

断面1平方インチ当たり400個のガス流路を有する粗体部材は普通例えば自動車の排ガスを処理してその中の汚染物質の量を減少させるのに用い

られる。明らかに與つた大きさのガス流路を有する粗体部分はこの用途に、及び他の用途に用いられる。例えば、比較的大きなガス流路を或種の用途に用いることもできる。例えば端面1平方インチ当り8個は16個の隔壁通路を有する粗体部材も知られている。このような粗体部材は通路の壁厚が約30ミル又はそれ以上であり、通路壁の公称幅は約280ミルである。例えば、16個／平方インチ(248個／m²)の通路をもつ、コーニング・ガラス・ワークス社製の多孔性セラミック材料からつくられた一体中空粗体は公称壁約211ミル(23.6mm)、壁厚約30ミルの正方形のセルを有している。同社によつてつくられた1平方インチ当り9個(L38.5個/m²)の通路を有する粗体は公称幅約281ミル(7.144mm)、壁厚約51ミル(L28.0mm)の正方形のセルを有している。一般に壁厚は端面の単位面積当りの

ガス流路の数が増加すると共に減少し、壁は十分な強度に見合つてガス流路の面積を最大にするようにしてできるだけ薄くつくられている。端面1平方インチ当り9、16、200、250、300及び400のガス流路セルを有する粗体部材は種々の用途に使用されており、端面1平方インチ当り60、800、1200又はそれ以上のガス流路を有し壁厚が約1~6ミルの粗体部材も或種の用途のために開発されている。例えば、コーディエライト(藍晶石)又は同等の材料からつくられた1平方インチ当り1200個の通路を有する粗体は壁厚が1~2ミルであり、通路の公称幅は矢々0.027又は0.028インチである。明らかに、通路の面積は任意の与えられた目的に対しても選ぶことができる。当業界公知の方法により金属、例えばステンレス鋼からつくられた粗体では端面の単位面積当りもつと多くの通路をつくることができる。

き、本明細書に説示したように、本発明の表示によれば特にフィレット部分をつくる予備被覆法により利点を得ることができる。

比較的大きなガス流路、例えば粗体1平方インチ当り16個の通路を有する公称幅230ミルの通路を有する粗体を用いてさえ、本発明により得られるフィレット部分は必ずしもそれに比例して大きさが増加する必要はない。何故ならば粗体被覆材料の沈殿した厚さは隔壁セルの大きさの増加に比例して増加しないからである。

即ち、1平方インチ当り16個のガス流路(公称壁約230ミル)を有する粗体部材の上でも、1平方インチ当り400個のガス流路(公称壁約43ミル以上)を有する粗体部材の上でも実質的に同じ隔壁の厚さの粗体被覆材料が沈殿するであろう。従つて、セルの大きさに無関係に、通路壁の公称幅の少くとも約4ミルを占め、上述のよう

に隅から半径方向に外側へと延びている十分に深いつフイレット部分は隅と通路壁の隅でない部分との間での同じような均一な保さの被覆をもたらすような実質的改善を与えるなければならない。他方、最大の断面をもつガス流路でさえも約25ミル以上に亘る十分な厚さをもつようなフィレット部分は本発明の範囲に入るが、この場合には端面の面積のより大きな部分をガス流路に対して閉じてしまつという不利益を招き被覆の保さが均一であることに拘り合う利点はおそらくないであろう。大きなガス流路に対しては、25ミル以上に亘るフィレット部分は、特に通常でない程厚い粗体被覆材料を用いる場合には有利なことであろう。しかし大部分の用途に対しては、ガス流路壁の公称幅の約4~25ミル(好ましくは約8~16ミルに亘る)フィレット部分が好適である。当業界の専門家は本明細書を読み理解した上で、通路の大きさ及

び使用する触媒被膜の構造及び厚さに依存して、
フィレット部分の最適の大きさを容易に決定する
ことができよう。

この大きさの他の要因においては、ガス流路が
非常に小さくなりその中の圧力低下が著しくなる
か、又は触媒被膜が通路を完全につまらせること
になる点に達することは明らかである。一般に少くとも約10ミル、好みしくは少くとも約20ミル
の公称幅を有するガス流路が大部分の用途に対して
必要とされるように思われる。

通路壁の接合部によりつくられる隅のフィレット
部分は適當な製造方法によりつくることができる。
例えば多孔性のセラミックス状材料例えばコ
ージエライトからつくられた耐熱性の一体中空組
体の場合には、製造工程に用いられる機械を適當
に変形することにより丸みつた隅を組体と一緒に
なつてつくることが便利である。別法としては、

早く埋め込まれてしまい有効でなくなるという問題
が解決される。一様な、均一に分散した予備被
膜を得る際の実験的な困難と、予備被膜が壁の平
らな部分に着積しこれを不必要に厚くする傾向と
のために、組体材料はその一部として一体となつ
てつくられたフィレット部分をもつようにつくられ
ることが好みしい。しかし予備被膜を行なう場合
の例を次に示す。

実施例 1

粒径が20メッシュより小さい α -アルミナ
(アランダム)の粉末400gをボール・ミルの
中に入れ、800ccの蒸溜水及び5ccの濃硝酸を
加えて予備被膜材料をつくる。この混合物を95
℃で16時間ボール・ミルにかけた。得られた
 α -アルミナの粉末の泥漿(糊)は880cc
の直径は1,263mmであり、pHは7.9であつた。
長さ3インチで795単位を有する、壁厚8ミル、

通常の多角形の断面のガス流路を有する中空一体
となつた組体部材を予備被膜材料で被覆した後、
これを乾燥することができる。この予備被膜材料
は触媒材料支持被膜と同様に、隅に蓄積し、隅の
部分にフィレットのついた、通常は弧状の隅の形
の断面を与える傾向があるものである。乾燥後予
備被膜組体を煅焼し、予備被膜材料をガス流路の
壁にしつかりと接着させることができる。しかる
後、触媒促進被膜、例えば貴金属触媒で含浸した
活性アルミニナを含有するものを予備被膜した組体
に被覆することができる。

予備被膜法においては、被膜材料が触媒促進被
膜材料に関し第2、3及び4図で示したように隅
に蓄積する傾向のために利点をもつている。貴
金属を全く含まないか、又は他の高価な触媒促進材
料を含まない予備被膜材料を用いると、高価な触
媒促進材料、例えば貴金属触媒が隅にあまりにも

1 インチ当たりの波形が8個のアメリカン・ラグア
(American Lava)社製の一体となつた組
体をこの泥漿に1分間浸漬し、水切りし、過剰の
泥漿を压缩空気で吹飛ばした。長さ3インチ
 $3\frac{7}{8}$ インチ、 $3\frac{13}{16}$ インチの一体中空体(mono-
lithic)は平らな帯状部分(wing)と波形の
帯状部分とが交互に存在するセラミックス材料に
よりつくられたガス流路を有する型のものであつ
た。この波形の帯状部分の一端的に正弦波の輪
郭を規定するために頂点の所で丸まつてある。從
つてこのガス流路は断面が一般的に正三角形をし
た輪郭を規定しているが、波浪の部分は丸まつた
頂角を有している。次にこの一体中空体を110
℃の空気中で2時間煅焼した後、500℃の空氣
中に於いて2時間煅焼した。この一体中空体の直
径は泥漿に浸漬する前に於いて388mmであり、
煅焼後の直徑は403mmであり、從つて15mmの

α -アルミナ粉末が予備被覆として一体中空体に接着してました。

一体中空体の中に最初存在した角ばつた隅はそこに蓄積した予備被覆材料により充填され、前について鋭い内ばつた隅に凹んだ皿状の輪郭を与えていることが観察された。

実施例1 Aにより実施例1の予備被覆粗体から触媒部材を製造する方法を示す。

実施例 1 A

実施例1の予備被覆した粗体を酸化セリウム(アルミナ及び酸化セリウムの全量に当し10重量%)で安定化された α -アルミナ及び触媒促進金属として白金及びパラジウムを含む触媒促進層で被覆した。触媒促進材料は酸化セリウムで安定化されたアルミナ粉末400gをテトラミン白金ジヒドロキシド及びテトラミン・パラジウム・ジヒドロキシドの溶液に加えることによりつくった。

該である。 α 種又はそれ以上の半金属を白金族金属と共に用いることもできる。例えば α 種又はそれ以上のマンガン、鉄、コバルト、ニッケル及びレニウム、好ましくはニッケル酸化物の形をしたニッケルを半金属触媒として用いることができる。明らかに、本発明の粗体は適当な触媒促進被覆材料と共に用いられる。

好適な耐熱性酸化物フィルム又は被膜は金属酸化物被膜1g当たり少くとも約25m²、好ましくは少くとも約50gは100gの全表面積をもつものである。このような酸化物は適当な金属酸化物の水和物を少くとも部分的に脱水し、約150°～800℃の温度又はそれ以上の温度で煅焼して活性化することによりつくることができる。最も好適な活性金属酸化物フィルム、特に自動車排ガスの處理に用いるものは主として α -アルミナから成るアルミナ・フィルムである。このようなフ

ィルムを乾燥し、マツフル炉内で1時間500℃で煅焼した後、乾燥した粉末を800mlの蒸留水と12mlの濃硝酸と共にポールミルの中に入れ、この混合物を16時間95rpmでポールミルにかけた。このようにして得た触媒泥漿117.0g、89.5mlを回収した。泥漿のpHは6.2であった。予備被覆した一体中空体を1分間触媒の泥漿の中に浸漬し、収縮き、過剰の泥漿を圧縮空気で吹飛ばした。浸漬した一体中空体を2時間110℃で乾燥した後500℃で2時間煅焼した。

本発明の好適具体化例においては、既にフィルム部のついた一体中空粗体は耐熱性金属酸化物フィルム又は被膜が沈殿したもので不連続的な、或いは好ましくは連続的な沈殿又は被膜を有している。金属酸化物被膜は触媒材料、例えば貴金属触媒のための高表面積の支持体を与える。好ましくは、貴金属触媒は1種又はそれ以上の白金族金

イルムは本発明によりいくつかの方法により粗体上につくり沈殿させることができる。例えば水和したアルミナゲルを粗体上に沈殿させることができ、これを後で乾燥し煅焼して水和した水を除去し、活性な α -アルミナにすることができる。好適な活性な耐熱性金属酸化物は約150°～880℃、好ましくは約450°～550℃の温度で、水和アルミナで被覆した粗体を乾燥し煅焼することにより得られる。

耐熱性金属酸化物の被膜又はフィルムを粗体につける一つの方法は、一体中空の粗体を耐熱性酸化物を与える金属の塩の溶液に浸漬し、浸漬した溶液を煅焼して沈殿した金属塩を分解し金属酸化物にする工程を含有する方法である。この方法は一般に満足な厚さのフィルム層を得るために数回浸漬し煅焼することが必要である。好適な方法では、耐熱性酸化物粒子自身の水性懸濁液、分散

板又はスラリの中に一体中空粗体を差し、差しした粗体を乾燥し上述のようにそれを煅焼する工程が含まれる。この方法では、例えば約10～70重量%の固体分含量のアルミナの粒子の懸濁液、分散液又はスラリを用い適当量のアルミナを單一被膜で粗体上に沈殿させることができる。活性アルミナ粒子の水性分散液は約15～50重量%の固体を含むことが好ましい。好適方法では、触媒活性を有するアルミナ粒子の水性懸濁液、分散液又はスラリをつくり、この盛台舟を盤式研磨又は混練にかけ、アルミナ粒子を微粉末にし、それによつて上述のような所望の粘度と固体分含量を有するチヤントロビ一性を有する泥漿をつくる工程が含まれる。次に一体中空粗体を泥漿に差しし、過剰の泥漿を圧縮空気で吹飛ばし、高温空気で差しした粗体を乾燥し、その後前述のようにして煅焼する。煅焼は空気中で行なうか、又は他の

ガスと接触させるか、又は真空中で行なうことができる。450～550℃の好適な温度での煅焼を含むこの方法によれば、主として触媒活性のあるアーバルミナから成り、表面積がアルミナ1kg当たり少くとも25m²、好ましくは少くとも100m²のアルミナ破膜が得られる。他の方法としては耐熱性金属性酸化物粒子をも含んだ耐熱性酸化物を与える金属の塩の溶液を用いる方法である。

触媒活性をもつた金属はこのようにして得られたアルミニウム粗体被膜上に分散している。例えば1種又はそれ以上の白金族金属、好ましくは金属を含むものが、接触酸化又は煅焼法に通した触媒を与える。1種又はそれ以上の白金族金属を卑金属の酸化物、例えば酸化ニッケルと組合せると、米国特許第4,157,316号記載の如く自動車の排ガスを処理し、同時に酸化窒素を還元し、一氧化炭素と炭化水素とを酸化するのに適した触媒が

得られる。触媒金属は、粗体上に沈殿させる前又は後のいずれかで、耐熱性金属性酸化物粒子をこの金属の水溶性化合物の水溶液で含浸することにより被膜することができる。例えばクロロ白金酸を用いアルミナ粒子を含浸し、次いで煅焼及び/又は還元工程を用い金屬白金をアルミナ上に固定することができる。硝酸ニッケルを用いアルミナ粒子をニッケル化合物で含浸し、次いで煅焼して硝酸塩を酸化ニッケルにすることができる。別法としては1種又はそれ以上の触媒用金属又は金属酸化物を極めて細かい固体粒子として加えることができる。

実施例 2

5重量%の酸化セリウムで安定化されたアーバルミナ50.5gをブレーキスリー(Blakeslee)遊星混合器中に入れることにより触媒泥漿材料をつくる。36.6gのモノエタノールアミン中にH₃Pt(10%)を溶解した浴槽の容積を蒸溜水で45.0mlに調整する。この浴槽を混合器中の粉末に加え、5分間混合する。白金の金添加量は0.1gである。

3.7gのRh(NU₃)₂浴槽(Rh 1.275重量%)を蒸溜水で稀釈して最終容積を50mlにし、この浴槽を混合器に加え、さらに5分間混合する。ロジウムの金添加量は0.5gである。

混合槽に3.5mlの冰酢酸を加え、さらに10分間混合する。この材料をポール・オー・アッペ(Paul O. Apple)社製の容量1.5ガロンの

バシリ (Bacilli) 及のリュマール (Lumard) のポールミルに於し、85.7%の酸化ニッケル粉末、14.4%のオクタノール及び7.0%の蒸溜水をポールミルに加え、得られたスラリを約1.7時間攪拌する。

このようにして得られる泥漿を取出す。その粘度は5.9センチボイス、カH_{4.7}、固体分含量45.8重量%である。

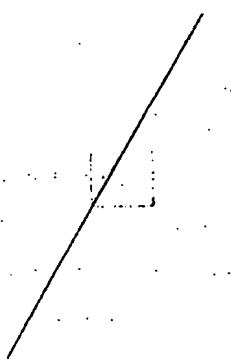
実験例 3

二つの異なる型の一体中空体を次のようにして実験例2で得られた触媒促進泥漿で被覆した。型Aの一体中空体は名古屋のNGKインシユレータ社製のコーチエライト一体中空体である。この一体中空体は端面1平方インチ当たりに400個の流路を有し、流路の壁厚は8ミルであり、ガス流路の断面の輪郭は正方形である。型Bの一体中空体もNGKインシユレータ社製のコーチエライト

一体中空体であり、端面1平方インチ当たりの流路の数は400であり、流路の壁厚が6ミルである。一体中空体Bは本発明の教示によりつくられた粗体であり、流路は断面が一般的には正方形ではあるが、隣接した通路の壁の接合部においてフィレットのついた隅を有している。本発明のこの具体化例においては、フィレットのついた隅は丸みつた隅であり、これは曲率半径が8ミルで約90°の角を張る弧状の凹面の輪郭を有している。

1個の型Aと1個の型Bの一体中空体を夫々実験例2で得られた触媒泥漿で被覆した。さらに3個の型Bの一体中空体を同じよつてつくった触媒で被覆したが、貴金属の成分の量は下記第1表に記載された触媒上で與つた貴金属充填量を考えるように調節した。夫々の場合、一体中空体を泥漿に浸漬し、室温において2分間その中に保持した。次にこの一体中空体を泥漿から取出し、水切りし、

過剰の泥漿を圧縮空気で吹飛ばした。次に一体中空体を約1.2時間110°Cの空気中で加熱した。しかる後乾燥した一体中空体を空気中で1.5分間300°Cで燃焼した。型Aの一体中空体の典型的な断面を図2図の横断鏡写真に示す。また型Bの一体中空体を図1B図に示す。このようにして得た8個の触媒用材の規格を次に示す。



第 1 表

試験用一体中空体触媒部材

貴金属充填量
試験片1立方フィート当りのg

試験片番号	对照番号	一体中空体の型	ターゲット	XRF*		AC**	触媒被覆充填量 試験片1m ³ 当りのg
				XRF基準	XRF基準		
1)	10987-28-15	A	40	37.1	40.3	207	
2)	10987-28-17	B	40	39.7	40.3	207	
3)	10987-30-11	B	35	34.5	34.1	200	
4)	10987-28-1	B	30	32.3	31.8	218	
5)	10987-31-24	B	25	24.8	23.2	190	
6)	10987-32-23	B	20	27.9	28.6	201	
7)	11043-22-1	B	15	16.7	16.9	203	
8)	10987-29-2	B	30	31.1	28.7	196	

* 1注 XRF = 被覆した中空体の蛍光X線分析により測定。

** AC = 次酸した被覆の測定量及びその貴金属含有計算量から計算。

各片はNiCrとして計算して0.3g/m³の酸化ニッケルのターゲット充填量を有し、その貴金属は白金とロジウムであり、Pt:Rhの重量比は1:2:1である。各片は円筒形であり、円形の溝面の直径は9.1mm、長さは7.6mmである。

第1表の触媒部材は自動車のエンジンの排ガス中の汚染物の所謂三成分変換、即ち炭化水素及び一酸化炭素の酸化と酸化窒素の還元とを同時に行なうのに適している。

第1表の試験片を下記のようにして老化させた後エンジンのダイナモーター試験を行なつた。この試験結果によれば、本発明のフィレットつきの隅をもつた一体中空体では貴金属の充填量を減少せても、矩形の正方形のガス流路を有する他の点では同等な一体中空体に比べ三成分変換の酸化及び還元活性を低下させることはないことが示された。自動車排ガス用の触媒装置における使用

的方法では、触媒1立方フィート当りの貴金属の充填量が約40gであることに注目すべきである。貴金属の使用量を最小限度にすることが経済的に望ましいことは明らかであるから、貴金属の充填量が40g/立方フィートであるということは、この変換基準を達成するための略々最低の貴金属充填量であると導くことができる。第1表の試験片1~8は下記の第2表の三モード老化サイクルを50回繰り返してエンジンの排ガスを通すことにより老化させた。

第 2 表

三モード変換老化サイクル

モード	時間 (分)	触媒入口 温度 (°C)	類似速度 マイル/時
アンドル (Idle.)	1.5	21.6 ± 2.8	0
高 温	2.0	70.4 ± 2.8	5.5
中間温度	2.05	53.8 ± 1.7	4.0

第2表の50回のサイクルは200時間の操作を費し、これは7,454マイルの走行のエンジンの運転と等価である。老化させた後この触媒を用いエンジンの排ガスを処理し、エンジンの排ガス塊に付属させた8個の反応室から得られた典型的な変換データを下記第3表に示す。

第 3 表

典型的変換データ

480°C, 80,000 VHSV, ±0.3 A/F, 1ヘルツ

汚染物質変換率 (%) *

空気対燃料の比 (A/F)	HC			CO			NOX		
	14.55	14.65	14.75	14.55	14.65	14.75	14.55	14.65	14.75
試験片番号 1)	6.0	8.4	9.4	8.9	7.8	1.00	8.8	9.6	7.0
試験片番号 2)	6.2	8.6	9.4	3.8	8.2	1.00	8.9	9.6	7.2
試験片番号 3)	6.0	8.8	9.3	4.0	8.0	1.00	9.0	9.6	7.6
試験片番号 4)	6.5	8.8	9.3	4.0	8.2	1.00	9.1	9.6	7.5
試験片番号 5)	6.4	8.7	9.3	3.5	8.2	1.00	9.0	9.6	7.7
試験片番号 6)	6.2	8.6	9.4	4.3	8.2	1.00	8.8	9.6	7.2
試験片番号 7)	6.4	9.0	9.4	3.4	8.0	1.00	8.9	9.4	7.1
試験片番号 8)	6.0	8.8	9.4	4.0	8.0	1.00	8.8	9.6	7.2

* 変化 (CO及び炭化水素 (HC)) 及び還元 (NO_x) される成分の初期濃度に対する各成分 (CO_x, H₂O, N₂) の %

與つた試験片に対し触媒と接触させる前の排気瓶中の特定の汚染物全部の%変換率を比較すると、本発明の一具体化例に従つたフイレット付きの網を有するガス流路を有する触媒部材に対しては、活性水準は広い範囲の貴金属充填量には実際上無関係であることが示される。試験片1及び2に対する対照データによれば、従来法の型の試験片1と本発明の具体化例の試験片2の間ににおいて同等の貴金属充填触媒の特性は実質的に同等であることがわかる。触媒部材1立方フィート当たり408のターゲット充填量において、本発明の一具体化例によるフイレット付きの網をもつた一体中空体は、従来法の試験片に比べ0~約3%高い変換率を与えた。

他の試験においては、実施例3のA型の一体中空体の担体を有する4行の触媒試験片を実施例3と全く同様に被覆し、触媒部材1立方フィート当

特開昭56-147637(19)り408の貴金属のターゲット充填量を与えた。実施例3のB型の4個の一体中空体を同様に被覆したが、触媒泥漿中の貴金属の量を減少させて、触媒部材1立方フィート当たり328のターゲット充填量とした。これらの8個の触媒試験片を第2表に示した3モード老化サイクルを45回繰返し老化させ、180時間老化させた触媒を得た。これは6741マイルのエンジン走行操作と同等である。老化後触媒を試験し、空気対燃料比を3通りに変化させ夫々の使用特性を比較した。本発明の具体化例を含む4個の触媒部材上の貴金属充填量が著しく低いにも拘らず、下記第4表からわかるように実質的に同等の結果が得られた。

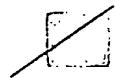
第 4 表

TWC 活性の直接比較

エンジンによる老化、マイル/時間		6741 / 180							
温度 (°C)		482							
空間速度 (VHSV)		80,000							
A/F の変動、A/F		±0.3 (1 Hz)							
貴金属充填量、(g/立方フィート)									
正方形の網		40							
フイレット付きの網		32							
<i>A/F 比、A/F</i>									
変換率 (%)									
正方形の網 (従来法)	1455	1465	1475						
	HC	CO	NOX	HC	CO	NO	HC	CO	NOX
平均標準偏差	5.20	8.00	8.08	7.55	7.00	8.28	9.08	9.40	8.85
フイレット付きの網	L8	0	6.6	L7	0.8	L8	3.9	3.6	L9
フイレット付きの網	5.05	5.00	7.85	7.83	7.00	9.43	9.00	8.43	8.85
平均標準偏差	0.6	0	3.1	2.9	0.8	2.6	2.9	2.6	L8

両方の型の一体中空体の4個のTWC触媒コアに基づく平均。

他の点では同一のフィレット付き及びフィレットなしの一体中空組体に種々の貴金属充填量を用いその使用特性を比較するために、実験室断熱反応器中においてライト・オフ (light-off) 試験を行なつた。ライト・オフ試験によれば夫々の汚染物質の初期含有量の特定の割合が変換される最低温度が測定される。一般にライト・オフ温度は、フィレット付き及びフィレットなしの一体中空体のいずれに対しても貴金属充填量が増加すると共に低下する。一般に、フィレット付き及びフィレットなしの一体中空体のライト・オフ使用特性は同様であり、フィレット付きの一体中空体の燃比重及び開いた観路面積でされフィレットなしの一体中空体に比べて異つてゐる。ライト・オフ温度を比較した結果を下記第5表に示す。



第 5 表

ライト・オフ温度の比較

番号	セルの形状	貴金属充填量	ライト・オフ温度 (°C) *				炭化水素の変換に対し			
			25%	50%	75%	90%	25%	50%	75%	90%
10987-28-15	正方形	408/f ²	465	485	505	525	450	475	510	535
10987-28-17	フィレット付き	40	480	480	500	525	465	485	530	530
10987-30-11	"	35	465	485	510	530	475	500	530	570
10987-29-1	"	30	480	495	510	530	480	500	535	575
10987-31-24	"	25	485	500	520	545	490	510	555	710
10987-32-23	"	20	480	495	520	540	485	505	550	685
11043-22-1	"	15	490	510	530	550	500	520	565	700
10987-29-2	"	30	480	495	510	530	485	500	540	680

(注) 1. すべての燃焼は直径 1/2 インチ、長さ 3 インチの円筒形一体中空組体であり、ライト・オフ活性を調べる前にエンジン・ダイナモーメータにより 684.1 マイルの老化を行なつた。

2. ガス流速 (VHSV) = 40,000 / 時間

3 ガスの組成 $O_2 = 3.0\%$ 、炭化水素 = 300 ppm、(240 ppmのプロピレンと 60 ppmのプロパン*)

$H_2O = 1.0\%$ 、 $CO = 0.8\%$ 、 $H_2 = 0.27\%$ 、

$NO = 500 \text{ ppm}$ 、 $CO_2 = 1.0\%$ 、残りは N_2

すべてのガス組成は容積%。

4 変換率 * 1 は酸化される成分の初期濃度対無害ガス (CO_2 及び / 又は H_2O) の濃度の比として表わされる。

これらのデータ及び表によれば、本発明に一体中空體媒体は自走車のエンジンの排ガスから 8 様の主要な汚染物質を除去する上において著しく高い貴金属充填量を有する従来触媒の効果と同等な効果を示すことがわかる。一般に担体部材が隣接した通路構の接合部においてフイレット付きの形状をもつようによく本発明に従つてつくられた場合、貴金属はその他の点では同等な従来の担体部材に比べ少くとも約 20% 減少させることができ、しかも同等な触媒活性を得ることができる。

本発明のフイレット付きの溝を有する担体部材について、貴金属充填量を 50% 減少させ、従来の担体部材と比較する同様な試験を触媒について行なつた。即ち貴金属充填量を夫々 2.0 g / 立方フィート及び 4.0 g / 立方フィートとして試験を行なつた。本発明の担体では貴金属を 50% 少く用いているにも拘らず、一酸化炭素と炭化水素の

酸化活性は試験した両者について実質的に同じであつた。本発明の担体（貴金属 50% 減）の酸化窒素還元活性は従来法の貴金属をはるかに多量に含む担体に比べ、使用した空気／燃料比に依存して僅かに約 2 ~ 11% 減少しただけであつた。

実施例 1 の予偏被覆方法で製造し、実施例 1 A の方法で貴金属触媒を含浸させてくつた触媒一体中空体を製造し、従来技術の教示に従つてつくつたその他の点では同一の一體中空体、即ち予偏被覆工程を行なわず、貴金属触媒を高濃度で含む従来法の一體中空体と比較した試験を行なつた。両方の触媒共セリ亞で安定化されたアルミナ被覆上に白金及びパラジウムを担持した触媒である。従来法の触媒は 0.3 重量% の白金と 0.15 重量% のパラジウムを含んでいた。本発明の予偏被覆触媒には 0.017 重量% の白金と 0.008 重量% のパラジウムを有していた。貴金属含有量が著し

く低いにも拘らず、本発明の予備被膜触媒は同等な使用特性を示し、一酸化炭素の酸化については特性はむしろ良好であつた。

本発明の粗体の形状により粗体部材上に沈殿させる貴金属の量を著しく減少させ、しかも酸化及び還元反応の両方に対して同等な触媒効果を得ることができることは明らかである。本発明は次のような理論に拘束されるものではないが、隣接した通路壁の接合部のフィレット付きの形状により、流体通路を流れる処理されるべきガス（又は液）の効率に拘り触媒材料があまりにも深く「埋め込まれ」すぎるのが防止されるためであると云うことができよう。

「死んだ空間」、即ち单一の模様でかこまれない空間が生じることなく、繰返される連続的な蝶型の模様で配列し得る幾何学的な多角形としては6が最大の数である。従つて通常粗体の端面の

膜状の触媒促進材料を沈殿させるのに適した一体中空粗体に適用できることがわかるであろう。

4 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施態様をなす中空一体の触媒粗体の見取図、第1A図は第1図の粗体の端面に平行な平面に沿つてとつた拡大部分断面図、第1B図は第1A図に対応する断面を示す本発明の具体化例の倍率50倍の写真であり、第1C図は第1A図の流体通路の一つの拡大図である。第2図は従来法の具体化例を示す第1B図に対応した倍率50倍の写真であり、第3図は他の従来法の具体化例を示す第1B図の対応した倍率50倍の写真であり、第4図はさらに他の従来法の具体化例を示す第1B図に対応する倍率50倍の写真であり、第5図は典型的な流体通路の隣接した通路壁の接合部を示す模式図であり、隣接した壁の接合部の角度とその上に沈殿した被膜の深さとの

単位面積当たりの開いた流路面積の大きさを最大にすることが望ましいから、従来法で用いられたガス流路の公称的な多角形の断面の輪郭は3、4又は6角形であり、二等辺三角形、正三角形、菱形（正方形を含む）又は正六角形の断面の輪郭が用いられて来た。従つて、従来法の構造物の隣接したガス流路の間の最大入射角は第A段に示されるように120°である。本発明の一実施態様によるフィレット部分はこの入射角が120°より大きいことが好ましく、フィレット部分と隣接した通路壁との間の接線入射角は本願における記載の目的には180°(0°ではない)と考えらるべきである。

以上本発明を本発明の好適具体化例について説明して来たが、当業界の専門家には以上の明細書の説明を読み理解した上で、本発明はこれら特定の具体化例に限定されるものではなく、一般に被

幾何学的関係を示す。

特許出願人 エンゲルhardt・ミネラルズ・アンド・ケミカルズ・コーポレーション
代理人 博士 小田島 平吉

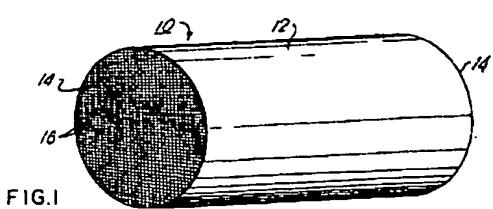


FIG. 1

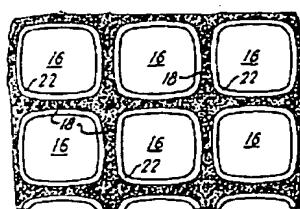


FIG. 1A

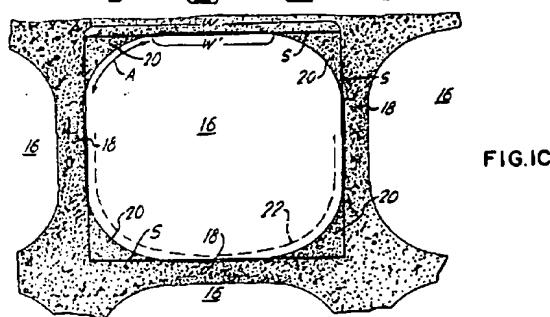


FIG. 1C

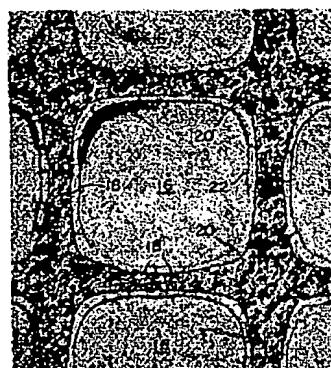


FIG. 1B

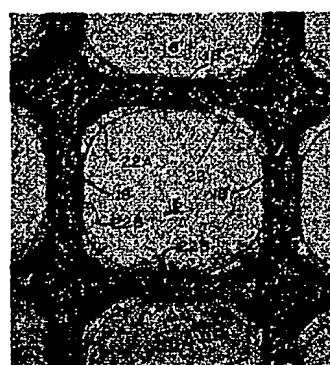


FIG. 2

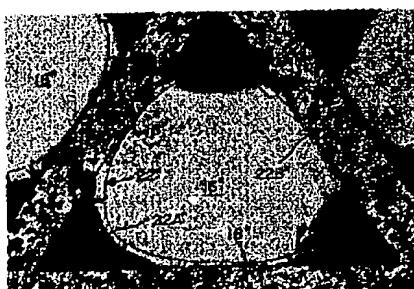


FIG. 3

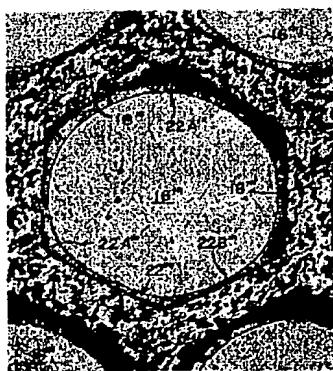


FIG. 4

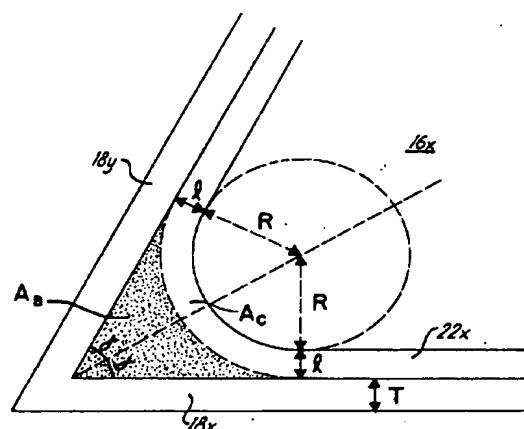


FIG. 5

手 続 補 正 書 (方式)

昭和56年5月25日

第1頁の続き

②発明者 サウル・ジー・ヒンディン
 アメリカ合衆国ニュージャージ
 イ州メンダム・クノルウッドト
 レイルイースト3

特許庁長官 岩田春明 殿

1. 事件の表示

特開昭56-6568号

2. 発明の名称

道路地図

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 住 所 アメリカ合衆国ニュージャージハイセリン・ウッド
 アベニューサウス70
 名 称 エングルハート・ミネラルズ・アンド・ケミカルズ・コ
 (氏名)

4. 代理人 人 〒107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
 日本自動車会館
 氏名(6078)弁理士小田島平吉



5. 補正命令の日付 昭和56年4月28日(発送日)

6. 補正の対象 明細書の図面の簡単な説明の誤り及び
図面

7. 補正の内容



(1) 本願明細書76頁7行、10行、12行及び

13行の「写真」の記載を

『放大図』

に訂正する。

(2) 図面(第1B, 2, 3, 4図)を別紙の通り

補正する。

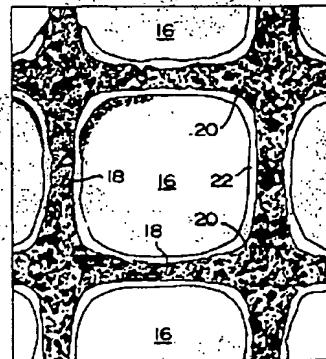


FIG. 1B

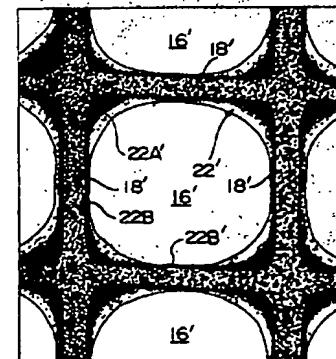


FIG. 2

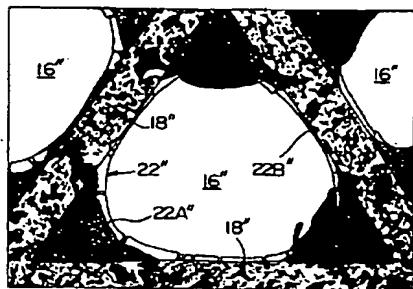


FIG. 3

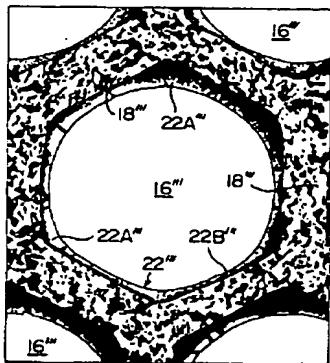


FIG. 4